

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-164722
(43)Date of publication of application : 16.07.1991

(51)Int.Cl. G02F 1/35
// C07D339/06
C07D409/04

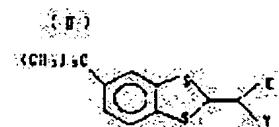
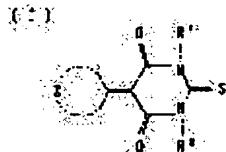
(21)Application number : 01-306036 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 24.11.1989 (72)Inventor : OKAZAKI MASAKI
KAWAMURA KOICHI
MATSUO YASUSHI

(54) ORGANIC NONLINEAR OPTICAL MATERIAL AND METHOD FOR CONVERTING WAVELENGTH OF LIGHT WITH SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a nonlinear optical material having high nonlinear optical responsiveness by using a specified compd.

CONSTITUTION: A compd. represented by formula I or II is used as a compd. having nonlinear optical responsiveness. In the formula I, Z is a group of atoms required to form a 1,3-benzodithiol ring and each of R1 and R2 is alkyl or aryl. In the formula II, each of X and Y is an electron attractive group, H or alkyl, at least one of X and Y is an electron attractive group and thiobarbituric acid is not formed by X and Y. A nonlinear optical material having high nonlinear optical responsiveness can be obtnd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-164722

⑤Int.Cl.⁵G 02 F 1/35
// C 07 D 339/06
409/04

識別記号

504

庁内整理番号

7348-2H
7822-4C
7451-4C

④公開 平成3年(1991)7月16日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑤発明の名称 有機非線形光学材料およびそれを用いた光波長の変換方法

②特 願 平1-306036

②出 願 平1(1989)11月24日

⑦発明者 岡崎 正樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑦発明者 川村 浩一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑦発明者 松尾 康司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑦出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

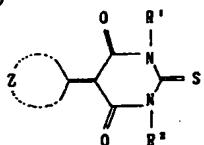
明細書

1. 発明の名称 有機非線形光学材料およびそれを用いた光波長の変換方法

2. 特許請求の範囲

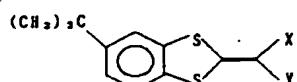
(I) 下記の一般式(I)又は(II)から成る非線形光学材料。

一般式(I)



式中、Zは1,3-ベンゾジオキオール環を形成するに必要な原子群を表わし、R'およびR''はアルキル基又はアリール基を表わす。

一般式(II)



式中、XおよびYはそれぞれ独立に電子吸引性基、水素原子、又はアルキル基を表わす。但し、XまたはYのうち少なくとも一方は電子吸引性基である。但し、XおよびYによってチオバルビツール酸を形成することはない。

(2) レーザー光と非線形光学材料とを用いて光波長の変換を行なう際に、非線形光学材料として請求項(I)記載の有機非線形光学材料を用いる光波長の変換方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は波長変換素子等の非線形光学効果を利用する各種素子に用いるに適した非線形光学材料に関する。また、非線形光学材料を用いた光波長の変換方法に関する。

(従来の技術)

近年、非線形光学材料——レーザー光のような強い光電界を与えたときに表われる、分極と電界との間の非線形形成——を有した材料が注目を集めている。

かかる材料は、一般に非線形光学材料として知られており、例えば次のものなどに詳しく記載されている。『ノンリニア・オプティカル・プロパティーズ・オブ・オーガニック・アンド・ポリマリック・マテリアル』エー・シー・エス・シンボジウム・シリーズ233 デビット・ジェイ・ウイリアムズ編(アメリカ化学会1983年刊)、「Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Material」ACS SYMPOSIUM SERIES 233 David J. Williams 編(American Chemical Society, 1983年刊)」、「有機非線形光学材料」加藤正雄、中西八郎監修(シー・エム・シー社、1985年刊)、「ノンリニア・オプティカル・プロパティーズ・オブ・オーガニック・モレキュールズ・アンド・クリスタルズ」第1巻および第2巻、ディー・エス・シコムラおよびジェイ・ジス編(アカデミック・プレス社1987年刊)、「Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals」vol 1 および 2 D.S.Chemia and J.Zys 編(Academic Press

社刊)。

非線形光学材料の用途の1つに、2次の非線形効果に基づいた第2高調波発生(SHG)および和周波、差周波を用いた波長交換デバイスがある。これまで実用上用いられているものは、ニオブ酸リチウムに代表される無機質のペロブスカイト類である。しかし最近になり、電子供与基および電子吸引基を有する電子共役系有機化合物は前述の無機質を大きく上回る、非線形光学材料としての諸性能を有していることが知られるようになった。

従って、この材料に用いるべき非線形光学応答を示す有機化合物としては、まず分子状態での非線形感受率が高いもの程望ましい。

しかしながら、2次の非線形光学材料として有用であるためには、分子状態での性能のみでは不十分であり、集合状態での分子配列に反転対称性の無いことが必須である。しかるに現状では分子配列を予測することは極めて困難であり、また全有機化合物中での存在確率も高いものではない。

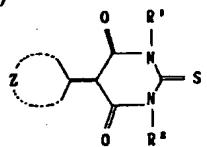
(発明が解決しようとする課題)

従って本発明の第一の目的は、高い非線形応答性を示す優れた有機非線形光学材料を提供することにある。第二の目的は、非線形応答性のうち光波長の変換に関する応答性を利用した方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

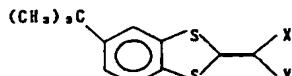
本発明者らは、継続研究を重ねた結果、下記の一般式(I)または(II)を非線形光学応答性化合物として用いることにより、本発明の目的が達成可能なことを見出した。

一般式(I)



式中、Zは1, 3-ジベンゾジチオール環を形成するに必要な原子群を表わし、R¹およびR²はアルキル基又はアリール基を表わす。

一般式(II)



式中、XおよびYはそれぞれ独立に電子吸引性基、水素原子、又はアルキル基を表わす。但し、XまたはYのうち少なくとも一方は電子吸引性基である。但し、XおよびYによってチオバルビツール酸を形成することはない。

以下、一般式(I)および(II)について詳細に説明する。

Zによって形成される1, 3-ベンゾジチオール環としては、例えば1, 3-ベンゾジチオール、5-メチル-1, 3-ベンゾジチオール、5-クロロ-1, 3-ベンゾジチオール、5-ヒープチル-1, 3-ベンゾジチオール、5, 6-ジメチルベンゾジチオールが挙げられる。好ましくは5位に置換基を有するものであり、特に5位にメチル基又はヒープチル基を有するものが好ましい。

R¹およびR²で表わされるアルキル基は炭素

数1～24が好ましく、特に炭素数1～5が好ましい。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基が挙げられ、例えばヒドロキシ基、アセトアミド基で置換されていてよい。又、アリール基は炭素数6～24が好ましく、特に炭素数6～10が好ましい。例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基が挙げられ、例えば塩素原子、アセトアミド基、アルコキシカルボニル基で置換されていてよい。

XおよびYで表わされる電子吸引基とは、ハメットの σ_p 値が正の値を有する置換基を指す。

ここで σ_p は、構造活性相関懇話会場「化学の領域」増刊122号の「薬物の構造活性相関ードラッグデザインと作用機作研究への指針」96～103頁(南江堂社刊)やコルビン・ハンシュ(Corwin-Bansch)、アルバート・レオ(Albert Leo)著、「サブスティチューアント・コンスタンツ・フォー・コーリレーション・アナリシス・イン・ケミストリー・アンド・バイオロジー」

(Substituent Constants for Correlation

Analysis in Chemistry and Biology) 69～16

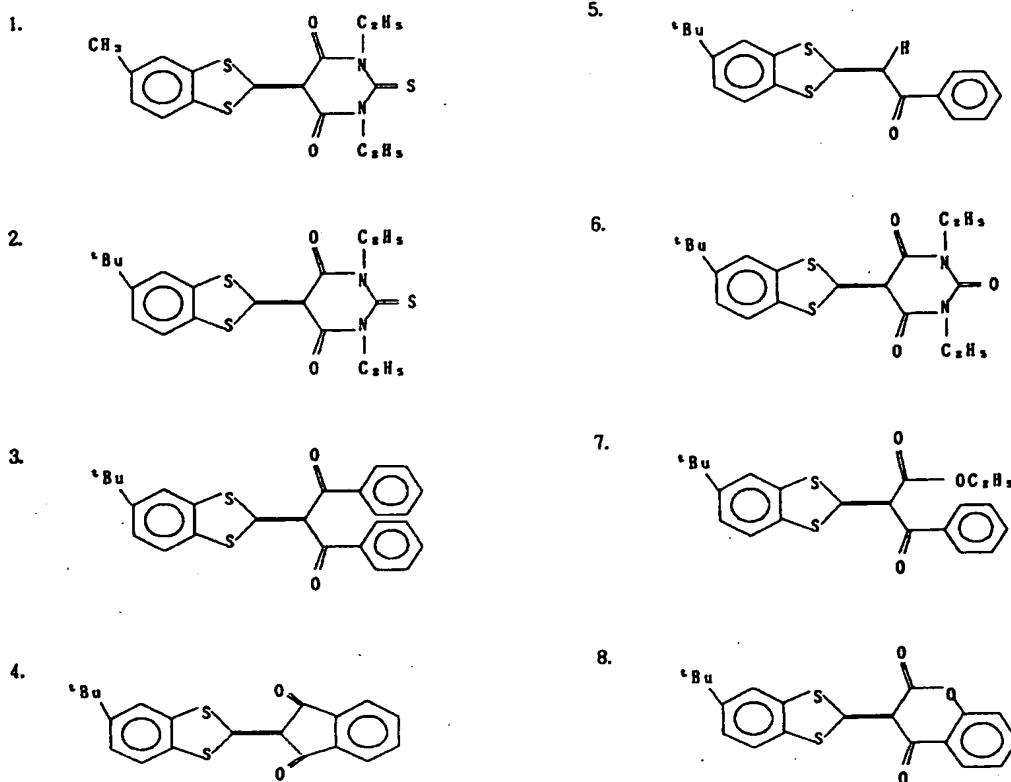
1頁 ジョン・ワイリー・アンド・サンズ(John Wiley and Sons)社刊に示された値を表わす。

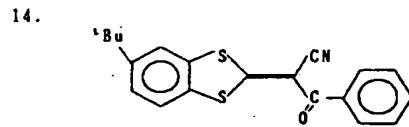
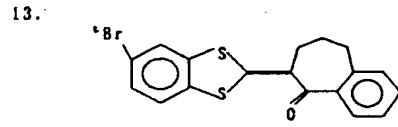
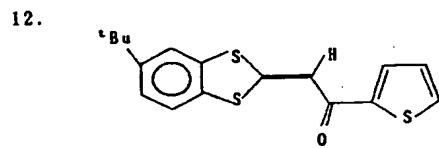
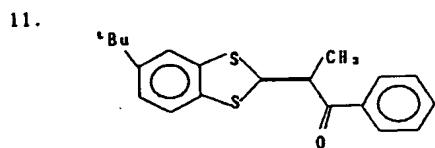
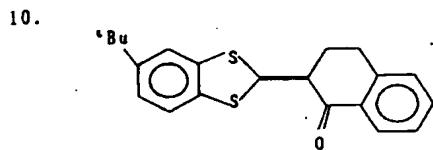
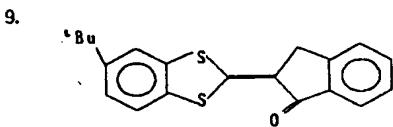
σ_p 値の測定方法は「ケミカル・レビュー」(Chemical Reviews)、第17巻、125～136頁(1935年)に記載されている。

中でも好ましい置換基には、例えばシアノ基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、アセチル基が挙げられる。

また、アルキル基はR'およびR"で述べたものと同様のものが挙げられる。更にXとYとでイソダンジオン環、バルビツール酸環、インダノン環、ベンゾシクロヘキサン環などを形成してもよい。

以下に本発明に用いられる化合物の具体例を示すが、本発明の範囲はこれらのみに限られるものではない。





以下に代表的化合物の合成例を示す。

合成例 1

2-(5-メチル-1,3-ベンゾジチオール-2-イリデン)-1,3-ジエチルチオバルビツル酸

5-メチル-1,3-ベンゾジチオール-2-チオン 1.0 g を塩化メチレン 50 mL に溶解した溶液に室温で 1.0 g のトリフルオロメタンスルホン酸エチルエステルを滴下した。3 時間室温にて攪拌を続けた後、1.0 g の 1,3-ジエチルチオバルビツル酸を加え、更にトリエチルアミン 2

ml を添加した。2 時間後析出した結晶を濾取し、エタノールで洗浄し乾燥した。

収量 0.75 g 黄色結晶 mp 266~268°C

可視吸収スペクトル (THF 中)

λ_{max} 409 nm 吸光係数 8: 1.3 × 10⁴

元素分析値

(計算値) C:52.72 H:4.42 N:7.69

(実測値) C:52.82 H:4.39 N:7.66

合成例 2

2-(5-tert-ブチル-1,3-ベンゾジチオール-2-イリデン)-1,3-ジエチルチオバルビツル酸

5-tert-ブチル-1,3-ベンゾジチオール-2-チオン 6.0 g とジエチル硫酸 13.0 g とを混合し、110°C の油浴上で 2 時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後エタノール 600 mL を加え、更に 5.0 g の 1,3-ジエチルチオバルビツル酸を加えた。30 分間室温にて攪拌の後、トリエチルアミン 3.0 g を加え、1 時間加熱還流した。冷却の後析出した結晶を濾取し、酢酸エチルから再結

晶した。

収量 4.4 g 黄色針状結晶 mp 183~186°C

可視吸収スペクトル (THF 中)

λ_{max} 409 nm 吸光係数 8: 6.3 × 10⁴

元素分析値

(計算値) C:56.11 H:5.45 N:6.89

(実測値) C:56.03 H:5.42 N:7.05

合成例 3

1-(5-tert-ブチル-1,3-ベンゾジチオール-2-イリデン)-ジベンゾイルメタン
5-tert-ブチル-1,3-ベンゾジチオール-2-チオン 3 g とジエチル硫酸 6 g とを混合し 110°C の油浴上で 100 分加熱攪拌した。室温に冷却後エタノール 50 mL を加え、ジベンゾイルメタン 2.8 g を加え、更にトリエチルアミン 2 ml を加えた。混合物を 1 時間加熱還流した。反応混合物から溶媒を減圧にて留去した後、残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 8:1 (v/v)) で精製した。得られた結晶はヘキサン、酢酸エチルの混合溶媒にて

再結晶を行った。

収量 1. 24 g 黄色針状結晶 mp152~154°C

可視吸収スペクトル (THF 中)

λ_{max} 397 nm 吸光係数 3. 77 × 10⁴

元素分析値

(計算値) C:72.53 H:5.15

(実測値) C:72.81 H:5.23

他の化合物についても上述の例と同様に合成を行うことが可能である。

後述の実施例より明らかなように、本発明の非線形光学材料は波長変換用の材料として特に有用なものである。しかしながら本発明の非線形光学材料の用途は波長変換素子にかぎられるものではなく、非線形光学効果を利用するものであればいかなる素子にも使用可能である。本発明の非線形光学材料が用いられる素子の具体例として、波長変換素子以外に、光双安定素子（光記憶素子、光パルス波長制御素子、光リミター、微分增幅素子、光トランジスター、A/D 変換素子、光論理素子、光マルチバイブレーター、光フリップフロ

ップ回路等）、光変調素子および位相共役光学素子等が挙げられる。

本発明の化合物は、例えば粉末の形、宿主格子（ポリマー、包接化合物、固溶体、液晶）中の分子の包有物の形、支持体上に沈積した薄層の形（ラングミア・プロジェクト膜など）、単結晶の形、溶液の形等、種々の形で非線形光学材料として用いることができる。

また本発明の化合物をペンドントの形でポリマー、ポリジアセチレンなどに結合させて用いることもできる。

これらの方針について詳しくは前述の D.J. Williams 著の著作などに記載されている。

(実施例)

次に、本発明を実施例に基づいて詳しく説明する。

実施例 1

第2高調波発生の測定をエス・ケー・クルツ (S.K.Kurtz)、ティー・ティー・ペリー (T.T.Perry)著、ジャーナル・オブ・アプライド・フィ

ジックス (J.Appl. Phys.) 39巻 3798頁
(1968年刊) 中に記載されている方法に基じて、本発明の化合物の粉末に対して行った。

第1図に示した装置により測定を行った。

すなわち、測定はパルス YAG レーザー光 ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ 、ビーム径 $\approx 1 \text{ mm}$ 、ピークパワー $\approx 1.0 \text{ MW/cm}^2$) を基本波に用い、第1図に示す評価装置にて、その第2高波長の強度を測定した。測定は、尿素の第2高調波の強度との相対比較で行った。また強度が弱い場合には目視による観測を行った。特に、基本波の2光子吸収による発光（おもに黄、赤の発光）と第2高調波とを区別するために、分光器を入れ、第2高調波のみを測定する様にした。さらに粉末法の測定は、その物質の非線形性の有無を判断することが目的であり、その強度比は非線形性の大きさの、参考値である。

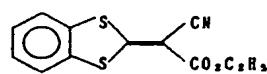
結果を第1に示した。

表 1

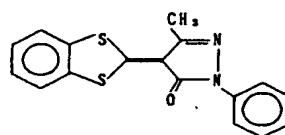
化合物 (本発明との関係)	S H G 効率
1 (本発明)	1
2 ()	1
3 ()	8
12 ()	0.5
A (比較例)	0
B ()	0
C ()	0
D ()	0

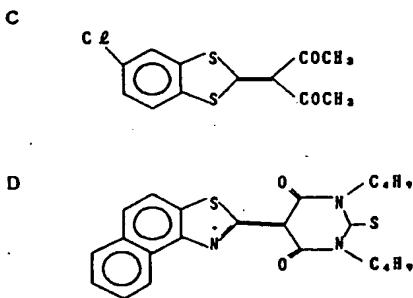
比較化合物

A



B





(発明の効果)

これら粉末法により、SHG活性を示した化合物は下記に示す方法により、波長変換素子としての使用が可能である。

1. ファイバーのコア部分に上記化合物を単結晶化し、クラッド材料としてガラスを用いた波長変換素子を作成し、YAGレーザー光を入力しその第二高調波の発生が可能である。さらに、他の方法として同様にして、導波路型の波長変換素子を作成し、第二高調波の発生が可能である。この時の位相整合方法には、チエレンコフ放射方式を

用いた。ただし、これらに限定されるだけでなく、導波-導波の位相整合も可能である。波長変換波は第二高調波に限定されるだけでなく、第三高調波、和および差周波発生にも用いられる。

2. 次に上記化合物を単結晶化し、そこからバルクの単結晶を切り出し、YAGレーザー光を入力しその第二高調波の発生が可能である。この時の位相整合方法には角度位相整合を用いた。これらの、バルク単結晶はレーザーのキャビティ外で用いられるだけでなく、LD励起固体レーザー等の固体レーザーのキャビティ内で用いる事で、波長変換効率を高めることが出来る。さらには、外部共振器型のLDの共振器内に配置することでも、波長変換効率を高めることが出来る。

以上の単結晶化には、ブリッジマン法、溶媒蒸発法等が用いられる。

波長変換波は第二高調波に限定されるだけでなく、第三高調波、和差周波発生にも用いられる。

4. 図面の簡単な説明

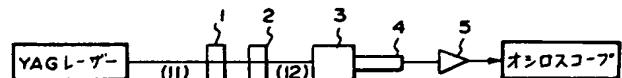
第1図に粉末法の測定装置を示すが、図中の番

号は下記を示す。

1 : 粉末試料	2 : 基本波カットフィルター
3 : 分光器	4 : フォトマル
5 : アンプ	00 : 波長 1.064 μm
000 : 0.532 μm	

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

第1図



手 続 補 正 書

平成2年六月10日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示 平成1年特願第306036号

2. 発明の名称 有機非線形光学材料およびそれを用いた光波長の変換方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名称(520)富士写真フィルム株式会社
 代表者 大西實

方 式 巻 番



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 富士写真フィルム株式会社 東京本社
 電話 (406) 2537



と補正する。

5) 第5頁14行目の

「1, 3-ジベンゾ」を
 「1, 3-ベンゾ」

と補正する。

6) 第6頁15行目の

「ルベンゾ」を
 「ル-1, 3-ベンゾ」

と補正する。

7) 第8頁5行目の

「chemical」を
 「chemical」

と補正する。
(の構造式13の中の)

8) 第12頁13行目の

「^tB_r」を
 「^tBu」

と補正する。

9) 第17頁15行目の

「注目」を
 「主目」

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第2頁19行目の

「非線形成」を
 「非線形性」

と補正する。

2) 第3頁7行目の

「化学協会」を
 「化学会」

と補正する。

3) 第3頁10行目の

「J」を
 「J」

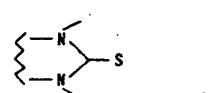
と補正する。

4) 第3頁16行目の

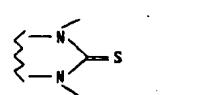
「シコムラ」を
 「シュムラ」

と補正する。

10) 第19頁Dの



」を



と補正する。

11) 第20頁1行目の

「用いた」を
 「用いる」

と補正する。

12) 第20頁8行目の

「用いた」を
 「用いる」

と補正する。